

IV CONGRESO DE GEOQUIMICA DE ESPAÑA

COLEGIO OFICIAL DE QUIMICOS - ANQUE
CONSEJO SUPERIOR DE COLEGIOS DE INGENIEROS DE MINAS
COLEGIO OFICIAL DE GEOLOGOS

Editor:

CEDEX

Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas

TOMO I

8 al 13 de Septiembre de 1991

SORIA

LOS ELEMENTOS TRAZA (Mg, Sr, Na, Fe, Mn) EN CARBONATOS: AMBIENTE GENETICO DEL KARST DEL TECHO DE LA UNIDAD INTERMEDIA DE LA CUENCA NEOGENA DE MADRID.

J.C.Cañaveras Jiménez (*).S.Ordóñez Delgado (*).M.Hoyos Gómez (**).J.P.Calvo Sorando (*).

(*) Facultad de C.C.Geológicas UCM. Madrid 28040

(**)Museo Nacional de Ciencias Naturales. CSIC.

Resumen

Este trabajo trata de caracterizar geoquímicamente el karst del techo de la U. Intermedia del Mioceno en las partes centrales de la Cuenca de Madrid. Para ello se han estudiado una serie de elementos traza (Mg, Sr, Na, Fe y Mn) mediante fluorescencia de rayos X. En base a este estudio se han distinguido dos tipos de procesos: De reemplazamiento y/o recristalización, que implican la litificación y homogeneización química de un sedimento calcítico-dolomítico; y procesos de precipitación química de espeleotemas en un ambiente puramente kárstico.

Se discriminan perfectamente los materiales karstificados de los no karstificados por un mayor menor contenido en Mg,Sr,Fe y Mn de los primeros. Asimismo también se diferencian dos tipos de espeleotemas en función de su contenido en Sr, asignando un probable origen aragonítico a los de mayor contenido en Sr.

Abstract

This work tries to characterize geochemically the karst at the top of Miocene Intermediate Unit in central Madrid Basin. Several trace elements (Mg,Sr,Na,Fe y Mn) has been studied by X-ray fluorescence. Two types of processes have been distinguished: 1) Reemplazative and/or recristalization processes, which implie lithification and chemical homogeneization of a calcitic-dolomitic sediment; 2) chemical precipitation processes of speleothems in a merely karstic environment.

Karstificied and no-karstificied materials han been discriminated by a greater content of Mg,Sr,Fe and Mn in the formers. Likewise two differents types of speleothems have been distinguished by the Sr content. The more Sr-rich speleothems could have an aragonitic precursor.

Este trabajo se enmarca en el proyecto PB89-0032 CAYCIT

1. INTRODUCCION.

El desarrollo de los conocimientos sobre paleokarsts se ha regido principalmente por su importancia en tres aspectos fundamentales de la geología (Esteban y Klappa, 1983): Su papel como horizonte marcador en correlaciones, su interés para descifrar la historia geológica de la región y su función como lugar de concentración de recursos mineros.

En la Cuenca Neógena de Madrid, se ha definido la presencia de un sistema kárstico, situado entre la Unidad Intermedia y la Unidad Superior (Alberdi et al., 1983).

La Unidad Intermedia está formada por una amplia variedad de depósitos aluviales y lacustres, cuya litología y disposición sedimentológica también está controlada por las diferencias litológicas y estructurales de los márgenes y sustrato de la cuenca. La asociación de facies lacustres de esta unidad está dominada por carbonatos (calcita, dolomita) y yeso, y ocupan la zona central de la cuenca, pasando lateralmente a orlas mas o menos concéntricas bien desarrolladas, excepto en el margen de la Sierra de Altomira, de facies aluviales progresivamente más gruesas hacia los márgenes. Las facies lacustres centrales corresponden a lagos someros perennes relativamente diluidos y presentan una fuerte asimetría, disponiéndose las facies yesíferas (tanto químicas como detríticas) en las zonas E y S. Esta asimetría está controlada por las áreas madre. Las facies carbonáticas están formadas principalmente por dolomías con intercalaciones de bancos de arcillas.

Los niveles superiores de esta unidad consisten en carbonatos de agua dulce relacionados con un episodio de expansión lacustre generalizada. Afectando a estos carbonatos y a techo de esta unidad se desarrolla un paleokarst de colapso (Calvo et al., 1990) enterrado por las facies basales de la Unidad Superior. Es en esta posición estratigráfica donde se centra el desarrollo del presente trabajo.

La instalación de un sistema kárstico lleva implícita en muchos casos una discontinuidad sedimentaria entre los materiales en los que se desarrolla y los inmediatamente suprayacentes; de este modo son unos buenos utensilios para delimitar unidades dentro de complejos sedimentarios y como elementos correlacionables en estudios regionales.

Si bien la existencia de la discontinuidad objeto de este estudio ha sido reseñada en la bibliografía regional de la Cuenca de Madrid desde hace varias décadas, el reconocimiento de su carácter paleokárstico data de los años 80 en adelante.

La zona de estudio se encuadra mayoritariamente en la Comunidad Autónoma de Madrid, al Este de la capital, abarcando también una pequeña parte de la provincia de Guadalajara (Castilla-La Mancha) en los bordes Norte y Este de la citada zona de estudio. Comprende el interfluvio de los ríos Henares, Jarama y Tajuña, estando delimitada por éstos en sus bordes Este, Sur y Oeste. El límite septentrional de la zona de estudio se sitúa al Sur de las localidades de Los Santos de la Humosa y Aranzueque.

2. PLANTEAMIENTOS BASICOS Y TECNICAS EMPLEADAS.

La técnica analítica utilizada fué la fluorescencia de rayos X.

Los materiales analizados se incluyen en los siguientes grupos o tipos:

- Material no afectado por los procesos de karstificación; pertenecientes a los niveles inmediatamente subyacentes al límite inferior de la karstificación.

- Material afectado (reemplazado, recristalizado) por procesos kársticos; soporte.

- Material de relleno químico de las cavidades kársticas; espeleotemas.

La elección de muestras, se ha basado en criterios obtenidos del estudio petrográfico previo, buscando en todo momento un alto grado de representatividad desde diversos puntos de vista (cuantitativo, cualitativo y distribución en la zona de estudio).

De este modo los materiales mas muestreados son los mas ampliamente representados en el área de estudio; no obstante se han realizado análisis de la mayoría de los tipos texturales reconocidos y de todas las secciones estudiadas.

Los elementos químicos analizados fueron: Ca, Mg, Sr, Na, Fe y Mn.

La incorporación o coprecipitación de elementos menores y traza en la red de los carbonatos puede producirse de las siguientes formas (McIntire, 1963; Zemann, 1969):

- Sustituyendo al Ca^{2+} en la red de CaCO_3 ; intersticialmente entre planos cristalográficos; en defectos cristalinos; absorbidos o en inclusiones no carbonatadas (cuantitativamente el proceso más común es el primero, por lo que se trabaja con contenidos relativos con respecto al Ca).

3. DATOS GEOQUIMICOS.

En las tablas 1 y 2 se muestran los datos obtenidos, las relaciones de cada elemento con respecto al Ca y algunos parámetros estadísticos.

3.1 UNIDAD INTERMEDIA NO KARSTIFICADA

Los contenidos de Ca varían entre un 23 y un 45 % (σ : 6.15) y los de Mg entre un 7 a un 24 % (σ : 5.6). Referidos a la distancia de las muestras al límite inferior de la karstificación, se observa un aumento del contenido de Ca y una disminución del contenido de Mg (y de la relación Mg/Ca) según nos acercamos a las zonas karstificadas; esto coincide totalmente con los datos mineralógicos, que indicaban un aumento en la proporción CAL/DOL hacia a techo. También se observa que la disminución de Mg en peso coincide con la disminución de % mol. MgCO_3 de la dolomita según nos acercamos al karst.

Los contenidos de Sr varían entre 130 ppms a 680 ppms (σ : 182.7), no apreciándose ninguna pauta en el contenido de Sr en función de su situación con respecto al paleokarst; de igual modo ocurre con la relación Sr/Ca, cuyos valores oscilan entre $0.2 \cdot 10^{-3}$ - $1.9 \cdot 10^{-3}$ (σ : $0.5 \cdot 10^{-3}$).

TABLA 1.

			Ca	Mg	Sr	Na	Fe	Mn	Hg/Ca	Sr/Ca	Na/Ca	Fe/Ca	Mn/Ca
			(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(x 10 ⁻²)	(x 10 ⁻²)	(x 10 ⁻²)	(x 10 ⁻²)	(x 10 ⁻²)
T.TEXT.	NUESTRA												
S O P O R T E	F I B.	SAN 15	52.36	0.48	30	0.10	0.09	0.01	0.917	0.057	1.910	1.719	0.191
		TCR 1	52.00	1.86	85	0.04	0.14	0.02	3.577	0.163	0.769	2.692	0.385
		SAN 6	51.96	0.51	63	0.05	0.24	---	0.982	0.121	0.962	4.619	---
		TP 12	51.52	0.88	50	0.07	0.17	---	1.708	0.097	1.359	3.300	---
	S U T.	SAN 4	53.93	0.46	274	0.03	0.04	0.01	0.853	0.508	0.556	0.742	0.185
		SAN 19	53.38	0.52	305	0.07	0.09	0.02	0.974	0.571	1.311	1.686	0.375
		GA 3	54.23	0.52	152	0.03	0.05	0.01	0.959	0.280	0.553	0.922	0.184
		SAN 18	54.33	0.99	129	---	0.27	---	1.822	0.237	---	4.970	---
	M I C R.	CROZ 14	52.72	0.33	99	0.04	0.06	---	0.626	0.188	0.759	1.138	---
		CROZ 3	53.53	0.56	382	0.04	0.06	0.01	1.046	0.714	0.747	1.121	0.187
		GA 6	54.70	0.76	366	0.05	0.03	---	1.389	0.669	0.914	0.548	---
		NBC 1	54.18	0.32	706	0.02	0.05	0.07	0.591	1.303	0.369	0.923	1.292
	M.SUCI.	TP 5	53.31	0.97	1500	0.11	0.03	0.01	1.820	2.814	2.063	2.692	0.385
	M.SINT.	SAN 1	52.66	0.53	345	0.03	0.09	0.01	1.006	0.655	0.570	1.709	0.190
	M.PORF.	TCR 7	55.77	0.44	322	0.04	0.07	0.01	0.789	0.577	0.717	1.255	0.179
	C O R T E Z A S	EX. BAN.	VAL 20	55.89	0.63	5885	---	0.01	---	1.127	10.530	---	0.179
VAL 25			55.54	0.64	8063	---	0.07	0.01	1.152	14.517	---	1.260	0.180
EX.OND.		SAN 30	53.85	1.94	77	0.69	0.17	0.01	3.603	0.143	12.813	3.157	0.186
E X T I R N. E C T A		GA 2	53.94	0.68	107	0.03	0.04	---	1.261	0.198	0.556	0.742	---
		CROZ 5	53.68	0.74	121	0.02	0.04	---	1.379	0.225	0.373	0.745	---
		CROZ 18	53.07	0.63	92	0.04	0.08	---	1.187	0.173	0.754	1.507	---
		NB-C 1	53.59	0.82	47	0.02	0.06	0.01	1.530	0.088	0.373	1.120	0.187
		GA 9	52.12	1.20	232	---	0.52	---	2.302	0.445	---	9.977	---
		TCR 3	54.67	1.25	89	---	0.11	0.01	2.286	0.163	---	2.012	0.183
	CROZ 6	51.05	1.51	1376	---	0.42	0.01	2.958	2.695	---	8.227	0.196	
C T A	CROZ 5	55.47	1.20	58	---	0.18	0.01	2.163	0.105	---	3.245	0.180	
	CROZ 19	52.05	1.50	167	---	0.57	---	2.882	0.321	---	10.951	---	
K O A R S T I F.	N O A R S T I F.	CROZ 1	28.25	19.57	455	---	3.35	0.02	69.274	1.611	---	118.584	0.708
		CROZ 2	23.96	23.82	191	0.05	0.82	0.02	99.416	0.797	2.087	34.224	0.835
		CROZ 3	28.16	20.12	138	---	0.81	0.03	71.449	0.490	---	28.764	1.065
		TP 1	35.00	16.59	407	0.45	0.25	0.02	47.400	1.163	12.857	7.143	0.571
		TP 2	30.04	17.76	296	---	0.29	0.02	59.121	0.985	---	9.654	0.666
		VAL 1	23.02	15.39	192	13.38	0.19	0.01	66.855	0.834	581.234	8.254	0.434
		SAN 1	36.08	16.17	678	---	0.40	0.02	44.817	1.879	---	11.086	0.554
		SAN 2	35.06	17.91	601	---	0.19	0.02	51.084	1.714	---	5.419	0.570
		TR 1	44.23	6.97	132	---	0.66	0.02	15.759	0.298	---	14.922	0.452
		TR 2	36.05	14.41	278	---	0.57	0.01	39.972	0.771	---	15.811	0.277

TABLA 2.

		Ca (%)	Mg (%)	Sr (ppm)	Na (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg/Ca (x 10 ⁻²)	Sr/Ca (x 10 ⁻²)	Na/Ca (x 10 ⁻²)	Fe/Ca (x 10 ⁻²)	Mn/Ca (x 10 ⁻²)	
NO	μ	31.980	15.870	336.800	1.388	0.753	0.010	56.510	1.054	466.480	25.386	0.613	
	σ	6.150	5.600	182.700	3.990	0.845	0.005	21.270	0.503	229.510	32.332	0.210	
S O P O R T E	P I B	μ	51.960	0.932	57.000	0.065	0.160	0.007	1.796	0.110	1.250	3.080	0.144
		σ	0.290	0.560	19.980	0.023	0.050	0.008	1.074	0.038	0.430	1.050	0.160
	S U T	μ	53.960	0.620	215.000	0.032	0.110	0.010	1.152	0.400	0.605	2.080	0.186
		σ	0.360	0.213	75.740	0.025	0.090	0.007	0.390	0.143	0.460	1.700	0.132
	M I C	μ	53.780	0.490	388.250	0.037	0.050	0.022	0.913	0.718	0.697	0.932	0.370
		σ	0.740	0.181	215.150	0.011	0.012	0.027	0.328	0.395	0.200	0.237	0.538
C O R T E Z A	C E R	μ	53.340	1.147	236.600	0.080	0.219	0.005	2.155	0.455	1.487	4.168	0.093
		σ	1.250	0.407	383.000	0.203	0.194	0.005	0.777	0.750	3.780	3.780	0.093
	C B A	μ	55.710	0.635	6974.00	----	0.040	0.005	1.140	12.520	----	0.720	0.090
		σ	0.175	0.005	1089.00	----	0.030	0.005	0.012	2.000	----	0.540	0.090

 μ : media σ : desviación estándar

En el 70% de las muestras no se aprecian cantidades de Na por encima del límite de detección del aparato de medida, y el restante 30% lo tienen en unas magnitudes muy variables: 0.05 - 13.83 % (σ : 6.2). No se observan variaciones en función de la situación del paleokarst.

Los contenidos de Fe varían entre 0.19 a 3.35 % (σ : 0.89) y los de Mn entre 0.01 a 0.03 % (σ : $5 \cdot 10^{-3}$). Con respecto al Fe no se distingue ninguna pauta en función a la situación del límite inferior del paleokarst, sin embargo con respecto al Mn se intuye una disminución no uniforme del %Mn a techo (hacia los niveles mas cercanos al paleokarst), de igual modo se observan en la relación Mn/Ca.

XI.1.2. UNIDAD INTERMEDIA KARSTIFICADA : SOPORTE.

Los contenidos de Ca varían entre 51.5 a 55.8%, correspondiendo los menores a los fibroso radiados (μ : 51.96; σ : 0.29). Los contenidos en Ca de los mosaicos suturados y las micritas agradadas son muy semejantes (μ : 53.96; σ : 0.36 y μ : 53.78; σ : 0.74, respectivamente). Los mosaicos equigranulares "sucios" y los mosaicos con recrecimientos sintaxiales tienen valores intermedios entre los fibrosos y los suturados, mientras que los mosaicos porfiroclíticos tienen el valor mas alto en %Ca (55.77). Los contenidos en Mg varían entre 0.30 a 1.90 %; correspondiendo los valores mayores a los mosaicos de fibroso-radiados (μ : 0.93, σ : 0.56) y a los mosaicos equigranulares "sucios" (0.97 %). Los valores mas homogéneos (con menos dispersión) corresponden a los mosaicos suturados y a las micritas agradadas (μ : 0.62 y 0.49, respectivamente). Los valores de Mg/Ca están comprendidos entre $0.6 \cdot 10^{-2}$ - $3.6 \cdot 10^{-2}$, ordenándose de mayor a menor de la siguiente forma: Mosaicos "sucios" ($1.82 \cdot 10^{-2}$), fibrosos (μ : $1.79 \cdot 10^{-2}$; σ : $1.07 \cdot 10^{-2}$), suturados (μ : $1.15 \cdot 10^{-2}$; σ : $0.39 \cdot 10^{-2}$), sintaxiales (0.01), micritas agradadas (μ : $0.91 \cdot 10^{-2}$; σ : $0.32 \cdot 10^{-2}$) y porfiroclíticos ($0.79 \cdot 10^{-2}$).

Los valores de Sr son muy dispersos en conjunto, estando comprendidos entre 30 y 1500 ppm. Destacan los bajos contenidos de los fibrosos (μ : 57 ppm) y lo disperso de los valores de las micritas agradadas (μ : 388.2; σ : 215.15). La muestra de mosaico equigranular "sucio" presenta un valor anómalamente altos (1500 ppm). Los valores de la relación Sr/Ca, siguen una pauta análoga: valores bajos y poco dispersos de los fibrosos y fibroso-radiados (μ : $0.11 \cdot 10^{-3}$; σ : $0.038 \cdot 10^{-3}$), valor altísimo para los mosaicos "sucios" (σ : $2.81 \cdot 10^{-3}$) y valores relativamente altos y dispersos de las micritas agradadas.

Los contenidos de Na varían entre 0.02 y 0.11 % y la relación Na/Ca presenta unos valores medios entre $0.57 \cdot 10^{-3}$ y $0.71 \cdot 10^{-3}$ para todas las texturas a excepción de los fibrosos (μ : $1.25 \cdot 10^{-3}$) y los mosaicos "sucios" ($2.06 \cdot 10^{-3}$).

Los contenidos de Fe oscilan entre 0.02 y 0.24 %. Ordenados los tipos texturales en función de su contenido en Fe, quedan de la siguiente manera, de mayor a menor: Fibrosos (μ : 0.16; σ : 0.05), suturados (μ : 0.11; σ : 0.09), sintaxiales (0.09%), porfiroclíticos (0.07%) y micritas agradadas (μ : 0.05; σ : 0.012). La relación Fe/Ca presenta unos valores medios de cada una de las texturas

comprendidos entre $0.5 \cdot 10^{-3}$ y $3.1 \cdot 10^{-3}$. El ordenamiento de los tipos texturales en función de sus contenidos es equivalente al del Fe absoluto. Con respecto al Mn, el 30% de las muestras no presentan este elemento. Del 70 % restante los valores medios varían entre 0.01 y 0.07. Los valores medios de la relación Mn/Ca de las distintas texturas varían entre $0.14 \cdot 10^{-3}$ y $0.13 \cdot 10^{-3}$, a excepción de las micritas agradadas que tienen un valor medio (μ) de $0.37 \cdot 10^{-3}$ con una dispersión alta (σ : $0.53 \cdot 10^{-3}$).

XI.1.3. UNIDAD INTERMEDIA KARSTIFICADA : ESPELEOTEMAS

El Ca presenta contenidos entre 51 y 56% (σ : 1.5) y el Mg presentan contenidos comprendidos entre 0.6 y 2 %. Se observa un mayor %Ca en las cortezas bandeadas (μ : 55.71) que en las cortezas fibrosas con extinción ondulante (53.85 %) y las cortezas fibrosas con extinción recta (μ : 53.34%); al contrario que con el Mg, donde los valores mas bajos corresponden a las cortezas bandeadas (μ : 0.63 %) y los mayores a la corteza ondulante (1.94%), mientras que los cortezas fibrosas presentan unos valores intermedios (μ :1.15). Los valores de Mg/Ca oscilan entre $1.14 \cdot 10^{-2}$ (c. bandeadas) y $3.60 \cdot 10^{-2}$ (c. ondulantes).

Los valores de Sr se hallan muy dispersos en general (47 - 8063 ppm), correspondiendo los valores mas elevados (5800-8100 ppm) a las cortezas bandeadas (por petrografia se han identificado estas cortezas como pertenecientes a reactivaciones). La corteza con extinción ondulante presenta un valor bajo (77 ppm), mientras que las cortezas con extinción recta presentan valores muy dispersos (σ : 383.3), predominando los valores entre 45 y 150 ppm. El ordenamiento de los tipos texturales en función de la relación Sr/Ca es equivalente al obtenido con los contenidos absolutos de Sr.

El 60% de las muestras no presentan Na en los análisis. El 40 % restante presenta valores entre 0.02 y 0.04 para las cortezas con extinción recta y la muestra de corteza ondulante tiene un % Na de 0.69. La relación Na/Ca presenta valores de $1.48 \cdot 10^{-3}$ (μ) para las cortezas de extinción recta y de $12.83 \cdot 10^{-3}$ para la corteza con extinción ondulante.

Los contenidos de Fe se hallan comprendidos entre 0.01 0.57 %. (σ :0.18), no detectándose ninguna pauta en relación con los tipos texturales; sin embargo, con respecto a la relación Fe/Ca se observan menores valores en las cortezas bandeadas (μ : $0.72 \cdot 10^{-3}$; σ : $0.54 \cdot 10^{-3}$) y mayores en las cortezas con extinción recta (μ : $4.16 \cdot 10^{-3}$; σ : $3.78 \cdot 10^{-3}$). El 50% de las muestras no presentan contenidos en Mn, y las restantes lo presentan en pequeñas cantidades (0.01%).

4. DISCUSION DE LOS DATOS OBTENIDOS

Para un grado de alteración diagenética determinado, el porcentaje de incorporación de un elementos traza (Me) en rocas carbonatadas, en procesos de reemplazamiento y recristalización, depende de (Veizer, 1983):

- El signo y valor del coeficiente de partición de cada elemento traza en la red cristalina del sólido (carbonato). Estos coeficientes varían, como corresponde a su relación

conceptual con el equilibrio termodinámico, con la naturaleza mineralógica, con temperatura y con la presión, pero además sobre ellos tienen una gran influencia la cinética de la precipitación de las fases sólidas.

- De las diferencias composicionales (Me/Ca) entre el carbonato original y el agua diagenética.

- Del grado de confinamiento o apertura del medio diagenético.

A continuación se analizan cada uno de los elementos por separado:

Magnesio.

Su coeficiente de partición menor que la unidad indica que en procesos de reemplazamiento y recristalización este elemento sufre un empobrecimiento en cuanto al contenido en la nueva fase mineralógica (dLMC). Este aspecto queda totalmente constatado en los análisis químicos realizados.

Dentro de los materiales karstificados se han observado mayores contenidos en los espeleotemas y dentro de estos un mayor contenido en las cortezas bandeadas.

El coeficiente de partición varía, como ya se ha indicado previamente, con la temperatura y el grado de sobresaturación (es decir con la relación Mg/Ca de la solución) (Katz, 1973; Mucci y Morse, 1983; Burton y Walken, 1987). Estas consideraciones corroboran los criterios petrográficos que indicaban una mayor sobresaturación en el medio vadoso (donde se ha formado los espeleotemas) que se tradujo en unas tasas de crecimiento relativamente altas.

Budd y Land (1988) relacionan los contenidos en Mg de la solución con variaciones en la salinidad, lo que nos indicaría que la sedimentación de los materiales del techo de la U. Intermedia se produjo a partir de aguas con un grado de salinidad mayor que las aguas diagenéticas de la karstificación.

Estroncio.

El coeficiente de partición de este elemento es también menor que la unidad, pero su alejamiento el mayor que para el Mg, por lo que sus empobrecimientos o enriquecimientos son más pronunciados, aunque siempre en el mismo sentido que el Mg. En los datos geoquímicos obtenidos se observa netamente este aspecto.

El coeficiente de partición del Sr varía (al igual que el Mg) con la temperatura (a mayor T mayor $\% \text{SrCO}_3$ en la calcita) y especialmente con la tasa de precipitación (Lorenz, 1981; Pintigore y Eastman, 1986)), de modo que a mayores tasas de precipitación, mayores contenidos en Sr. También varía con la relación Sr/Ca de la solución, es decir con el grado de sobresaturación (Pintigore y Eastman, 1986) y con el contenido en Mg de la misma (Mucci y Morse, 1983), en ambos casos un mayor contenido del elemento traza en la solución (Mg y Sr) implica una mayor incorporación de este en la fase sólida.

Los datos geoquímicos denotan un enriquecimiento en este

elemento en los materiales karstificados y en especial en las cortezas, lo que vuelve a indicarnos una mayor sobresaturación (mayor tasa de crecimiento) en ambiente vadoso.

Las cortezas bandeadas tienen unos valores en estroncio anómalamente muy elevados (5000-8000 ppm), lo que solo puede explicarse con la existencia de un precursor aragonítico, por lo que se demuestra la existencia de inversiones polimórficas coetáneas o posteriores a la karstificación.

Con respecto a los materiales dolomíticos de la U. Intermedia no karstificada, valores de Sr por encima de 100 ppm indican una formación "temprana" de estas mineralogías. Si los valores sobrepasan las 600 ppm parece indicar un medio de formación hipersalino; en las muestras analizadas se observan valores bastante altos (alguno sobrepasa las 600ppm) sobre todo en los niveles muestreados más basales, lo que viene a corroborar de nuevo una gradación composicional de los materiales del techo de la U. Intermedia.

Sodio.

El igual que el Sr y el Mg tiene un coeficiente de partición menor que la unidad, aunque su valor absoluto es mucho menor, por lo que sus empobrecimientos o enriquecimientos deben ser menos acusados.

Esto es aplicable si consideramos que el sodio se incorpora a la red de la calcita como Na_2CO_3 (White, 1978), pero otros autores destacan la incorporación del Na en los carbonatas por otros mecanismos:

- Como Na^{2+} en intersticios de la red (Iskikawwa e Ichikuwi, 1984).
- Como Na^{2+} en defectos cristalinos (a mayor salinidad, mayor n° de defectos) (Busenberg y Plummer, 1985).

De todos modos todos los autores indican que su incorporación es directamente proporcional a la salinidad (Fritz y Katz, 1972; Veizer, 1983, entre otros).

En base a esto en procesos de diagénesis meteórica el empobrecimiento de Na en la red de dLMC debería ser drástico, el hecho que en este caso no lo sea, simplemente indica que las salinidad de las aguas de formación de los materiales que luego se karstificaron no era grande, y además se observa una tendencia a menor salinidad hacia techo.

Hierro y Manganeseo.

Los coeficientes de partición de estos elementos son claramente mayores que la unidad, y la amplitud de sus rangos (1-20 para el Fe, y 5.4 a 40 para el Mn) indican una gran dependencia de factores externos, principalmente cinéticos.

De este modo incrementos en Fe y Mn están íntimamente relacionados con aperturas del sistema, es decir con sistemas diageneticamente abiertos y netamente continentales.

Debido a su coeficiente de partición, por procesos de alteración por aguas meteóricas, el enriquecimiento en estos elementos en la red de las nuevas fases sólidas (dLMC) debería ser patente, hecho que no se produce en este caso según los análisis químicos.

Lorens (1981) destaca que aumentos en las tasas de precipitación se traduce en una menor incorporación de Mn a la red. Esto explicaría un menor contenido de Mn en los espeleotemas, lo que, aunque los datos son menos, no se corrobora en los materiales analizados.

El aspecto mas importante de estos elementos es su relación con respecto al ambiente redox en el que se incluyen, que prima sobre la influencia de sus coeficientes de partición en la incorporación en las redes de los carbonatos.

En medios oxidantes (por ejemplo, ambientes vadosos), el Fe y Mn precipita en forma de óxidos e hidróxidos, por lo que aunque no se incorpore a la red de los carbonatos, deberían observarse aumentos en sus contenidos.

Sin embargo si el medio es reductor y el sistema es diagénicamente abierto (por ejemplo, ambientes freáticos), las condiciones redox provocan la menor o nula incorporación de estos elementos a los carbonatos, ya sea incorporado a la red del carbonato o no.

El empobrecimiento de estos elementos (especialmente el Mn) en las rocas karstificadas implica la existencia de un ambiente reductor, es decir freático, predominante, lo que corrobora los datos petrológicos.

En las cortezas la proporción de estos elementos es relativamente mayor. Estas cortezas corresponden a ambientes vadosos, cerrados y oxidantes, por lo que se intuye que el contenido de Fe y Mn no está incorporado en los carbonatos.

5. CONCLUSIONES.

Basándose en los estudios morfosedimentarios y petrológicos previos, junto con los análisis químicos, se obtienen las siguientes consideraciones:

- * Los estudios petrográficos y mineralógicos nos indican la existencia de procesos de reemplazamiento (dedolomitización, que lleva consigo cambios de cristalinidad, es decir, recristalizaciones), de neomorfismo (recristalización y/o inversión polimórfica) y de neogénesis (precipitación química de espeleotemas y otros cementos).

- * Los estudios morfo-sedimentarios y petrológicos indican un predominio del ambiente freático sobre el vadoso, y los datos geoquímicos parecen constatar este extremo.

- * Existen evidencias petrológicas y sedimentológicas de una amplia variedad textural (texturas secundarias) en los materiales karstificados, y por ende, las texturas primarias debieron ser

también muy variadas, lo que implica diferencias en sus mecanismos y ambientes de formación (velocidad de precipitación, tasa de sedimentación, temperatura, grado de sobresaturación, ...etc. Estos aspectos quedan reflejados en diferencias en las composiciones químicas de los materiales resultantes de los procesos de reemplazamiento y recristalización.

* Así mismo, existen texturas y morfologías de espeleotemas que implican altas velocidades de precipitación y altos grados de sobresaturación, como es el caso de las cortezas bandeadas y algunas cortezas de calcita fibrosa. Geoquímicamente, esto se ha traducido en unos valores de Sr muy elevados, que parecen indicar una naturaleza original aragonítica.

* Los datos geoquímicos indican un empobrecimiento en Sr, Mg, Na, Fe y Mn y un enriquecimiento en Ca, en los materiales karstificados con respecto a los no karstificados (véase figuras 1, 2 y 3).

* Desde el punto de vista geoquímico se pueden discriminar dos grandes grupos de materiales: los karstificados y los no karstificados (figura 3).

* Dentro de los materiales karstificados los espeleotemas tienen mayor contenido en Mg, Na, Fe y Ca y un menor contenido en Mn, con respecto al resto de los materiales (soporte).

* La composición química de los espeleotemas se asemeja más a las rocas karstificadas que los materiales recristalizados del soporte.

* Existe una mayor dispersión en los valores de los contenidos de la mayoría de los elementos en los materiales del soporte recristalizado (figura 1).

* En los espeleotemas se distinguen dos grupos, que coinciden con divisiones por criterios petrológicos, diferenciados por sus valores Sr (figura 2).

Como conclusión final del análisis geoquímico de los materiales del techo de la U. Intermedia, se pueden extraer las siguientes consideraciones:

* Quedan netamente evidenciados la existencia de procesos de diagénesis meteórica que afectan a los mencionados materiales.

* Estos procesos se pueden diferenciar en dos tipos con una continuidad espacial y temporal variable:

- Procesos de reemplazamiento y/o recristalización de un sedimento calcítico-dolomítico.
- Procesos puramente kársticos de disolución y precipitación química (relleno) de un material previamente homogeneizado y litificado (por los procesos antes mencionados).



Figura 1.

Diagrama $(Sr/Ca) / (Mn/Ca)$. Se observa netamente una pérdida en Mn con los procesos de reemplazamiento, recristalización y karstificación propiamente dicha. Así mismo, en cuanto al Sr se produce una dispersión, tendiendo a disminuir los soportes.

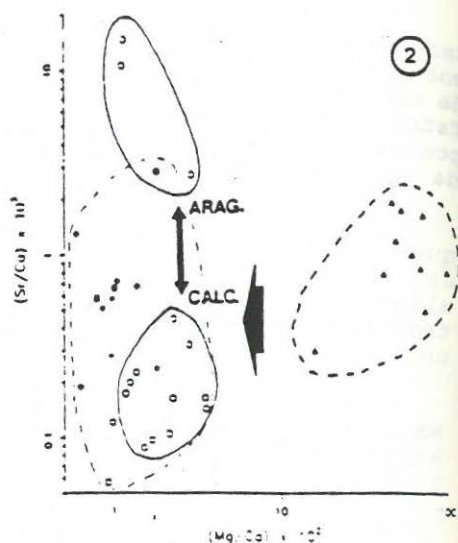


Figura 2.

Diagrama $(Sr/Ca) / (Mg/Ca)$. En los procesos de karstificación se produce una pérdida de Sr y Mg. Los materiales con valores muy alto de Sr pertenecen a cortezas bancadas formadas por reactivaciones posteriores del sistema kárstico, y muy probablemente correspondan a la recristalización de un precursor aragonítico.

Figura 3.

Diagrama $(Mg/Ca) / (Mn/Ca)$. Pérdidas de Mg y Mn con la karstificación. Los espeleotemas no sufren un aumento en el contenido de Mg.

6. BIBLIOGRAFIA

- Alberdi, M.T.; Hoyos, M.; Lopez Martínez, N.; Morales, J.; Sesé, C. y Soria, M. (1983). "Biostratigraphie et evolution sédimentaire du Néogène continental de l'aire de Madrid". Medit. Neog. Cont. Paleonv. and Paleocl. evol. R.C.M.N.S. Interim. Colloquium. Montpellier, : 15-18
- Budd, D.A. y Land, L.S. (1990). "Geochemical imprint of meteoric diagenesis in Holocene Ooid Sands, Schooner Cays, Bahamas: Correlation of calcite cement geochemistry with extant groundwater". Journal of Sedimentary Petrology, 60, n°3: 361-378.
- Burton, E.A. y Walter, L.M. (1987). "Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: Temperature or carbonate ion control?". Geology, 15: 111-114.
- Busenberg, E. y Plummer, L.N. (1985). "Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO_4^{2-} and Na^+ in calcites and selected aragonites". Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 713.
- Calvo, J.P.; Hoyos, M.; Morales, J. y Ordóñez, S. (1990) "Neogene stratigraphy, sedimentology and raw materials of the Madrid Basin". Paleontologia i evolució. Mem. : 62-95.
- Esteban, M. y Klappa, C.F. (1983). "Subaerial exposure environment". En Scholle, Bobout y Moore (Eds.): "Carbonate depositional environments"; Amer. Assoc. Petrol. Geol., Mem. 33, 1-54.
- Fritz, R. y Katz, A. (1972). "The sodium distribution of dolomite crystals". Chem. Geology, v.72: 170-194.
- Ishikawa, M. y Ichinuki, M. (1984). "Uptake of sodium and potassium by calcite". Chem. Geol., 42: 137-146.
- Katz, A. (1973). "The interaction of magnesium with calcium during calcite crystal growth at 25°-90° and one atmosphere". Jour. Sed. Petrol., v.37: 1536-1586.
- Lorens, R.B. (1981). "Sr, Cd, n and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rates". Geochim. Cosmochim., 45: 53-561.
- McIntire, W.L. (1963). "Trace element partition coefficients - a review of theory and application to geology". Geochim. Cosmochim. Acta v.27: 1209-1264.
- Mucci, A. y Morse, J.W. (1983). "The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition". Geochim. Cosmochim. Acta., v.47: 217-233.
- Pintigore, N.E. y Eatsman, M.P. (1986). "The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite at 25°C and one atm." Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 2195-2203.
- Veizer, J. (1983). "Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique". SEPM Short Course n° 10. Capítulo 3.
- White, A.P. (1978). "Sodium coprecipitation in calcite and dolomite". Chem. Geol., v.26: 65-72.
- Zeeman, J. (1969). "Crystal chemistry". En Wedepohl (Ed.): Handbook of geochemistry, v.1(12-36. Springer. Berlín.